

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2016.03.001

HfO₂薄膜或涂层的制备方法及其相应特点

刘少鹏, 蔡宏中, 魏燕, 祁小红, 胡昌义
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南昆明 650106)

摘要: HfO₂因具有大的介电常数、宽的带隙、低的漏电流、与Si的导带偏移较大且与Si的晶格匹配良好, 在半导体工业领域获得了广泛的应用; 同时, HfO₂有着高的熔点、低的导热系数及蒸发率、优良的热相容、热障及热扩散屏障等性能, 是目前高温抗氧化涂层材料最具希望的候选材料。本文简述了HfO₂薄膜几种常见的制备方法及其相应特点。

关键词: HfO₂; 薄膜; 制备方法; 晶体结构; 性能

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2016)03-0225-05

Preparation Methods and Corresponding Characteristics of HfO₂ Thin Films

LIU Shaopeng, CAI Hongzhong, WEI Yan, QI Xiaohong, HU Changyi

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, Yunnan, China)

Abstract: Due to its high dielectric constant, wide band gap, low leakage current, large conduction band offset and excellent lattice match with Si, HfO₂ obtained to have a widespread application in the field of semiconductor industry; also, with its high melting point, low thermal conductivity and evaporation rate, excellent thermal compatibility, thermal barrier and thermal diffusion barrier properties, HfO₂ tends to be the most promising candidate for coating materials with high temperature oxidation resistance. This paper describes several common preparation methods and corresponding features of HfO₂ films.

Key words: HfO₂; thin film; preparation methods; crystal structure; property

0 引言

因HfO₂有着优异的电学性质, 国内目前有关HfO₂薄膜技术的研究主要集中于半导体应用方面, 如HfO₂作为高k栅介质材料, 且所制备的涂层的厚度也多在纳米级别^[1-6]。国内应用最广泛的高k栅介质材料为SiO₂, 因其在栅极沟道长度大于90 nm的工艺中形成的SiO₂/Si界面在后续工艺的高温环境中能保持非晶态; 而当栅极沟道长度小于90 nm时, SiO₂在后续工艺的高温环境中由非晶态转为晶体结构, 而栅介质中因含有结晶态而具有晶界时, 晶界在极薄介电层中将构成贯穿电子传导的主要路径, 导致栅介质的漏电流通常较高, 使得介电层失效。HfO₂因具有大的介电常数(~25)、宽的

带隙(~5.7 eV)、与Si的导带偏移较大(>1 eV), 且在高温环境中虽部分结晶化却仍然有一层无定形组织^[7-10], 满足作为高k栅介质材料的要求。

HfO₂作为高温抗氧化涂层的研究与应用并不多见, 仅有美国航空航天局(NASA)及其下属机构开展了HfO₂涂层有关高温抗氧化保护性能方面的研究^[11]。目前, 国内关于高熔点氧化物涂层的研究多集中于ZrO₂及Al₂O₃涂层^[12-15]。ZrO₂及Al₂O₃具有熔点高、热膨胀系数低等特点, 且与基体具有良好的热相容性, 是高温抗氧化涂层的研究热点。然而, 当工作温度高于或等于1650 °C时, ZrO₂具有较高的蒸发率, 使得涂层的使用寿命大幅降低, 而Al₂O₃具有较大的导热系数, 无法为基体提供良好的热障性能。因此, 考虑到与Zr元素同族的Hf元素

收稿日期: 2015-11-03。

修订日期: 2016-03-01。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51361014, 51361015); 国家自然科学基金青年基金项目(51201076)。

通信联系人: 胡昌义(1963-), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2015-11-03.

Revised date: 2016-03-01.

Correspondent author: HU Changyi(1963-), male, Ph. D., Professor.

E-mail: hcy@ipm.com.cn

的氧化物 HfO_2 有着熔点高,热膨胀系数、导热系数及蒸发率低等特点(如表1),具有优良的热障及热扩散屏障性能,具备作为高温抗氧化涂层材料的潜力。

表1 高熔点氧化物材料相关性能对比表
Tab.1 Properties of high melting point oxide materials

Property	HfO_2	ZrO_2	Al_2O_3
Melting point, °C	2810	2700	2050
Thermal expansion, $10^{-6}/\text{K}$	6.8	11	7.7
Thermal conductivity, $\text{W}/(\text{m} \times \text{K})$	1.4	2.09	22
Evaporation rate, $\text{Pa} \times 10^{-5}$ at 1650 °C	6.7	670	-
$\times 10^{-5}$ at 1927 °C	0.09	0.75	-
$\times 10^{-5}$ at 2200 °C	1.4	44	-
Crystal structure	monoclinic	monoclinic	Hexagonal

1 HfO_2 的制备方法及相应特点

目前, HfO_2 涂层的制备方法有很多,主要分为物理方法与化学方法。物理方法有磁控溅射法、电子束蒸发法(EBE)、离子束辅助沉积法(IBAD)等,化学方法有原子层沉积法(ALD)及金属有机物化学气相沉积法(MOCVD)等。

1.1 磁控溅射法

磁控溅射是物理气相沉积(PVD)的一种,可用于制备金属、金属氧化物等多种材料,且具有设备简单、易于控制、容易在大面积衬底上沉积薄膜、镀膜层与基材的结合力强、镀膜层致密、均匀等优点。采用磁控溅射法制备 HfO_2 涂层时,一般采用 Hf 靶或 HfO_2 靶,溅射和反应气体分别为 Ar 和 O_2 。现在国内采用磁控溅射法沉积 HfO_2 薄膜时一般是采用直流磁控溅射法及射频磁控反应溅射法。

赵海廷等^[16,17]采用直流磁控溅射法制备 HfO_2 涂层,研究了在不同的衬底温度、氧氢比和溅射气压下制备的 HfO_2 涂层的性能,发现在不同衬底温度下制备的 HfO_2 涂层均为单斜多晶结构(此为 HfO_2 涂层在室温下的稳定结构),沿(-111)面择优生长,且随着衬底温度的升高,(-111)面择优生长更加明显,薄膜中晶粒尺寸随之增大,衬底温度对沉积速率无明显影响;氧氢比的不同对 HfO_2 涂层结构的

影响不大,随着氧氢比的升高,薄膜沉积速率下降,且氧氢比为1:4时制备的薄膜较为致密均匀;低气压下制备的 HfO_2 涂层(-111)面择优生长较为明显,随着溅射气压升高,(111)面衍射峰强度相对增加,(-111)面择优生长减弱;涂层沉积速率随着溅射气压的升高先增大后减小,当溅射气压为4.0 Pa时,薄膜厚度达到最大。

许宁等^[18]采用射频磁控反应溅射法制备 HfO_2 涂层,研究了射频功率、气体流量比、溅射气压及沉积温度等对 HfO_2 涂层沉积速率的影响规律,且采用正交实验设计方法,在实验参数变化范围内确定了满足较大沉积速率要求的工艺参数。研究发现涂层中 Hf 、 O 元素主要结合形成了 HfO_2 化合物,涂层中 O 与 Hf 元素基本符合化学计量比;涂层中 HfO_2 主要是以非晶态与多晶态共存,常温下为单斜晶体结构,且退火后 HfO_2 涂层中的非晶有向晶态转变的趋势。

1.2 电子束蒸发法

电子束蒸发法是在真空条件下利用电子束进行直接加热蒸发材料,使蒸发材料气化并向基板输运并在基底上凝结形成涂层的方法,具有蒸发速度快,制成的薄膜纯度高、均匀性好,厚度可以较准确地控制等特点,可以广泛应用于制备高纯涂层。电子束蒸发法制备的涂层通常只会沉积在目标表面。采用电子束蒸发法制备 HfO_2 涂层时,一般采用 HfO_2 蒸发材料,保护性气体为 O_2 。

吴师岗等^[19,20]以BK7玻璃作为基底,基底温度为350 °C,恒温1 h,在真空为 3.0×10^{-3} Pa、充氧至 2.0×10^{-2} Pa、电子束流为130 mA的条件下成功的制备了 HfO_2 涂层,发现 HfO_2 涂层出现多个晶面为单斜相的 HfO_2 的衍射峰:(011)、(020)、(021)、(220)以及(131),其中晶面(020)的衍射峰最强,说明在沉积温度为350 °C时结晶比较明显,并估算出平均晶粒尺寸为14.5 nm,达到了较好的结晶程度;同时研究了杂质对涂层性能的影响,发现:(1)金属杂质的存在会形成热的强吸收中心,而涂层材料是热的不良导体,导致金属杂质及周围的温度迅速上升,造成涂层的损毁;(2)当涂层中含有吸收性介质,也会形成热的强吸收中心,在杂质内部出现热积累,从而造成涂层的破坏;(3)在紫外波段, ZrO_2 的热吸收系数比 HfO_2 要高,因此 Zr 元素的含量会对薄膜的性能产生影响;(4)负离子元素的存在会形成挥发性气源中心,造成膜料喷溅产生缺陷。

岑恣等^[21]以K9玻璃为基底,基底温度为280 °C,

在本底真空为 3.0×10^{-3} Pa、氧分压为 1.8×10^{-2} Pa的条件下制备HfO₂涂层, 研究沉积速率及氧分压对涂层残余应力的影响。在研究沉积速率因素对残余应力的影响时, 氧分压为 1.8×10^{-2} Pa, 沉积速率分别为0.3、0.6和1.2 nm/s; 在研究氧分压因素对残余应力的影响时, 沉积速率为0.6 nm/s, 氧分压分别为 8.0×10^{-3} 、 1.8×10^{-2} 和 2.5×10^{-2} Pa。研究发现: 在该实验条件下(沉积温度为280 °C)制备的HfO₂涂层均为非晶结构, 残余应力均为张应力; 沉积速率在0.3–1.2 nm/s范围变化时, HfO₂涂层中的堆积密度逐渐增大而残余张应力值呈逐渐减小趋势, 其变化范围为114 MPa至78.8 MPa; 氧分压在 8.0×10^{-3} – 2.5×10^{-2} Pa范围变化时, HfO₂涂层中的堆积密度逐渐减小而残余张应力值呈逐渐增大趋势, 其变化范围为106–134 MPa; HfO₂涂层中残余应力的变化主要来源于沉积过程中涂层结构的复杂变化。

1.3 离子束辅助沉积法

离子束辅助沉积法是在气相沉积镀膜的同时利用荷能离子轰击涂层沉积表面, 给予所沉积的涂层材料额外的能量, 从而改变所沉积涂层成分、结构的过程, 广泛应用于现代精密涂层的制备^[22]。采用离子束辅助沉积法制备的HfO₂涂层具有涂层致密、附着性强、可在低温下合成等优点。

王聪娟等^[23]以BK7玻璃为基底, 基底温度为300 °C, 在本底真空为 3.0×10^{-3} Pa、充氧至 2.0×10^{-2} Pa、沉积速率为0.05 nm/s、纯度为99.999%的HfO₂板块为靶材的条件下, 采用离子束辅助沉积法成功的制备了HfO₂涂层, 研究了这种条件下制备的HfO₂涂层的特点, 发现与同等条件下直接采用电子束蒸发法制备的HfO₂涂层相比, 离子束辅助沉积法制备的HfO₂由于离子源本身易引入污染, 导致显微缺陷密度略有增加, 但增加幅度小于35%; 采用电子束蒸发法制备的HfO₂涂层样品结晶度低, 仅有一个(002)面的小衍射峰出现, 在施加离子束辅助后, 样品开始结晶并且出现了明显的择优取向, 且随着轰击能量的提高, 样品的择优取向由(002)面向(-111)面转变; 样品衍射峰的强度不同于标准的氧化铪, 具有明显的择优取向, 这是由材料的薄膜性质决定的, 不同能量离子轰击条件下薄膜沿不同晶向生长速度不同使其具有了不同的择优取向。

1.4 原子层沉积法

原子层沉积是一种可以将物质以单原子膜形式一层一层的镀在基底表面的方法, 与普通的化学沉积有相似之处, 但在原子层沉积过程中, 新一层原

子膜的化学反应是直接与之前一层是相关联的, 采用将衬底交替暴露在两种不同的反应前驱体蒸汽中的方法, 以ABA……自限制的饱和和表面化学反应来逐层交替沉积涂层的各组分原子, 这种方式使每次反应只沉积一层原子。采用这种方法制备HfO₂涂层的优点是可以控制反应周期数来精确控制涂层的厚度、制备的涂层可达到原子层厚度精度、不需要控制反应物流量的均一性、可制备大面积均匀性的涂层、涂层的台阶覆盖性好且反应温度低。

张俊杰等^[24]以<100>晶向的N型单晶硅片为基体, 以四(二乙氨基)铪为铪源, 以H₂O为氧源、N₂为载气, 在250 °C的反应温度下制备50 nm厚的HfO₂涂层, 并将部分涂层在N₂保护下进行600 °C及1000 °C高温退火30 min, 研究发现样品表面的粗糙度随着退火温度的升高而增大, 在高温退火过程中出现了HfO₂的结晶, 这些晶粒的形成引起了薄膜表面的起伏; 由四(二乙氨基)铪和H₂O在250 °C下原子层沉积的HfO₂涂层呈现出非晶态, 然而在N₂保护下进行600 °C及1000 °C高温退火使HfO₂涂层出现了结晶相, 如(-102)和(-111)方向的单斜晶面和(012)方向的正交晶面, 而结晶的出现也是涂层表面平整度降低的直接原因, 从而解释了涂层表面粗糙度随退火温度升高而增大的成因。

Jaakko Niinisto等^[25]以单晶硅片为基体, 以CpHf(NMe₂)₃及(CpMe)Hf(NMe₂)₃为铪的前驱体(Cp, 环戊二烯基C₅H₅), 以O₃为氧源, 在250 °C、300 °C及350 °C的反应温度下制备50 nm厚的HfO₂涂层。研究发现: 随着反应温度的增加, 涂层沉积速率不变, 保持在0.75 Å每周期, 说明这是一个典型的原子层沉积过程; 反应温度的升高有助于减少涂层中C、H等元素的含量, 当反应温度为250 °C时, 涂层中C及H元素的含量为1%, 当反应温度升高到350 °C时, 涂层中C及H元素的含量下降到0.1%及0.4%; 以(CpMe)Hf(NMe₂)₃为前驱体, 当反应温度为250 °C时, 所获得的涂层为非晶结构, 这可能是由涂层所吸附的大量的C、H等杂质及OH、CO_x等残留物造成的, 而当反应温度提高到350 °C时, 涂层主要是呈现(-111)方向的单斜晶体结构, 但(111)方向的立方晶体结构也占一定比例, 而在原子层沉积法制备HfO₂涂层中, (-111)方向的单斜晶体结构是非常典型的; 以CpHf(NMe₂)₃为前驱体, 作者在TiN片上沉积了8.6 nm厚的HfO₂涂层, 发现涂层呈非晶结构, 在经过500 °C的热处理后涂层转变为晶体结构, 且主要是呈现(-111)方向的单斜晶体结构, 但(111)方向的立方晶体结构也占一定比例。

1.5 金属有机物化学气相沉积法

金属有机物化学气相沉积是把含有构成涂层元素的金属有机化合物前驱体及载气通入放置有基材的反应室,借助气相化学反应在基体表面上沉积所需的固态涂层。目前,国外关于采用金属有机物化学气相沉积法(MOCVD)制备 HfO_2 涂层的研究有很多,而国内的昆明贵金属研究所也在开展相关方面的研究。采用MOCVD法制备 HfO_2 涂层的优点是反应温度低,所制备的涂层相对密度高、均匀性及台阶覆盖性好、涂层纯度高且设备操作简便。

Catherine Dubourdieu等^[26]以(100)晶面的单晶硅片为基体,以 $\text{Hf}(\text{O}^i\text{Bu})_2(\text{mmp})_2$ 为钽的前驱体,以Ar为载气,分别在350℃、400℃、450℃、500℃及550℃的反应温度下成功的制备了 HfO_2 涂层。研究发现:当反应温度为350℃–450℃时,涂层的沉积速率显著增加,由0.02 nm/s增加到0.075 nm/s;当反应温度为450℃–550℃时,涂层的沉积速率达到最大且基本相同;当反应温度大于550℃时,涂层的沉积速率减少,这可能是由损耗在基体表面的气相反应造成的(反应气体未被基体所吸附);在350℃反应温度下沉积的涂层的密度为9.6 g/cm³、厚度为3.1 nm、均方根粗糙度为1.5 nm,在Ar的保护下进行300℃的30 min热处理后,涂层的密度增加到10.2 g/cm³,厚度降为2.4 nm、平方根粗糙度增加到2.3 nm,且涂层由非晶结构转变为单斜晶体结构;当反应温度为500℃时,与基体相接触的2.5 nm厚的涂层为非晶结构,说明 HfO_2 的结晶与涂层的厚度有关系,这一非晶结构层的厚度由MOCVD的沉积参数决定。

Ruairi O'Kane等^[27]以1.2 nm SiO_2 涂覆的(100)晶面的单晶硅片为基体,以四(二乙氨基)钽作为钽的前驱体,以 O_2 为氧源、 N_2 为载气,在反应温度为500℃及550℃的条件下制备了 HfO_2 涂层,发现所制备的涂层的台阶覆盖性能随着反应温度的升高而增强,且与基体接触的2 nm厚的涂层为非晶结构,其余的涂层为多晶结构且晶粒呈柱状,这与Catherine Dubourdieu的结论类似。同时,Ruairi O'Kane等将所制得的部分涂层在干燥空气条件下分别进行温度为700℃、800℃及900℃的15 min热处理,发现随着热处理温度的提高,涂层晶体结构逐渐由非晶及多晶转变为晶面为(002)及(-111)的单斜晶体结构。

2 结 语

HfO_2 薄膜在半导体工业领域的应用已相对成

熟,但作为高温涂层应用的研究目前还在进行之中。由于 HfO_2 陶瓷中固有的孔隙率,其单独作为涂层材料使用难以满足实际技术要求,因而,如何实现 HfO_2 薄膜的致密化将成为未来研究课题方面的重点;同时,构建 HfO_2 与化学性质稳定的高熔点金属的复合涂层会是一个很好的思路。

参考文献:

- [1] LO W, KAMATH A, et al. Deposition and characterization of HfO_2 high k dielectric film[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(6): 1775–1782.
- [2] KHOMENKOVA L, PORTIER X, et al. Thermal stability of high-k Si-rich HfO_2 layers grown by RF magnetron sputtering [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2010, 61(2007): 1231–1235.
- [3] ZHANG H Y, JIN C G, et al. Structural and electrical properties of high-k HfO_2 films modified by CHF_3 and $\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ plasmas [J]. Applied Physics A, 2014, 117(4): 2057–2065.
- [4] 艾万君,熊胜明. 单层二氧化钽薄膜的特性研究[J]. 光电工程, 2012, 39(2): 134–140.
AI W J, XIONG S M. Opto-Electronic Engineering, 2012, 39(2): 134–140.
- [5] 申雁鸣,贺洪波,邵淑英. 沉积温度对 HfO_2 薄膜残余应力的影响[J]. 强激光与粒子束, 2005, 17(12): 1812–1816.
SHEN Y M, HE H B, SHAO S Y. High Power Laser and Beams, 2005, 17(12): 1812–1816.
- [6] 邓文渊,李春,金春水. 电子束蒸发和离子束溅射 HfO_2 紫外光学薄膜[J]. 中国光学与应用光学, 2010, 3(6): 630–635.
DENG W Y, LI C, JIN C S. Chinese Journal of Optics and Applied Optics, 2010, 3(6): 630–635.
- [7] KANG Y S, KIM C Y, CHUNG K B, et al. Thickness dependence on crystalline structure and interfacial reactions in HfO_2 films on InP (001) grown by atomic layer deposition [J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 97(17): 172108–172101.
- [8] HAUSMANN D M, GORDON R G. Surface morphology and crystallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 249(2003): 251–261.
- [9] CHO M H, ROH Y S, WHANG C N, et al. Thermal stability and structure characteristics of HfO_2 films on Si (100) grown by atomic-layer deposition [J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(3): 472–474.
- [10] VARGAS M, MURPHY N R, RAMANA C V. Structure and optical properties of nanocrystalline hafnium oxide thin films [J]. Optical Materials, 2014, 37(2014): 621–628.
- [11] FORTINI A J, TUFFIAS R H. Advanced materials for chemical

- propulsion: Oxide-iridium/rhenium combustion chambers [J]. AIAA, 1999: 99-2894.
- [12]SU Y J, TRICE R W, FABER K T, et al. Thermal conductivity, phase stability and oxidation resistance of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)/ Y_2O_3 - IrO_2 (YSZ) thermal-barrier coatings [J]. Oxidation of Metals, 2004, 61(3): 253-271.
- [13]郝振华, 孙威, 熊翔, 等. 常压化学气相沉积 ZrO_2 涂层的显微结构与微观力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 1937-1943.
- HAO Z H, SUN W, XIONG X, et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 1937-1943.
- [14]TAO T A, FEN W, FENG X M. High-temperature oxidation behavior of Al_2O_3 /TiAl matrix composite in air[J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2009, 52(5): 1273-1282.
- [15]斯松华, 袁晓敏, 何宜柱. 激光熔覆等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层组织结构研究[J]. 表面技术, 2002, 31(4): 11-14
- SI S H, YUAN X M, HE Y Z. Surface Technology, 2002, 31(4): 11-14.
- [16]赵海廷, 马紫薇, 李健, 等. 衬底温度对 HfO_2 薄膜结构和光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(1): 71-74.
- ZHAO H T, MA Z W, LI J, et al. High Power Laser and Beams, 2010, 22(1): 71-74.
- [17]马紫薇, 苏玉荣, 赵海廷, 等. 溅射气压对 HfO_2 薄膜结构和光学性能的影响[J]. 材料导报B, 2012, 26(5): 16-18.
- MA Z W, SU Y R, ZHAO H T, et al. Materials Review B, 2012, 26(5): 16-18.
- [18]许宁. 射频磁控反应溅射制备 HfO_2 薄膜的研究[D]. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2007.
- [19]张红鹰, 吴师岗, 杜健. 电子束蒸发制备 HfO_2 薄膜的性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(5): 1256-1258.
- ZHANG H Y, WU S G, DU J. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(5): 1256-1258.
- [20]吴师岗, 邵建达, 易葵, 等. HfO_2 膜料中的杂质对薄膜损伤及性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(5): 757-760.
- WU S G, SHAO J D, YI K, et al. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(5): 757-760.
- [21]岑杰, 章岳光, 陈卫兰, 等. 沉积速率和氧分压对 HfO_2 薄膜残余应力的影响[J]. 物理学报, 2009, 58(10): 7025-7029.
- CHEN W, ZHANG Y G, CHEN W L, et al. Acta Physica Sinica, 2009, 58(10): 7025-7029.
- [22]ENSIGER W. Low energy ion assist during deposition: An effective tool for controlling thin film microstructure. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997: 796-808.
- [23]王聪娟, 晋云霞, 邵建华, 等. 离子束辅助反应制备的氧化铪薄膜特性[J]. 强激光与粒子束, Dec.2007, 19(21): 2087-2090.
- WANG C J, JIN Y X, SHAO J H, et al. High Power Laser and Beams, 2007, 19(21): 2087-2090.
- [24]张俊杰. 原子层沉积制备的 HfO_2 高K栅介质材料特性研究[D]. 天津: 南开大学硕士学位论文, 2010.
- [25]NIINISTO J, MANTYMAKI M, KUKLI K, et al. Growth and phase stabilization of HfO_2 thin films by ALD using novel precursors [J]. Journal of Crystal Growth, 312(2010): 245-249.
- [26]DUBOURDIEU C, RAUWEL E, MILLON C, et al. Growth by liquid-injection MOCVD and properties of HfO_2 films for microelectronic applications [J]. Chemical Vapor Deposition, 2006, 12(2-3): 187-192.
- [27]O'KANE R, GASKELL J, et al. Growth of HfO_2 by liquid injection MOCVD and ALD using new hafnium-cyclopentadienyl precursors[J]. Chemical Vapor Deposition, 2007, 13(11): 609-61.